

反応吸収の八田数

1. 対象とするプロセス：反応を伴うガス吸収

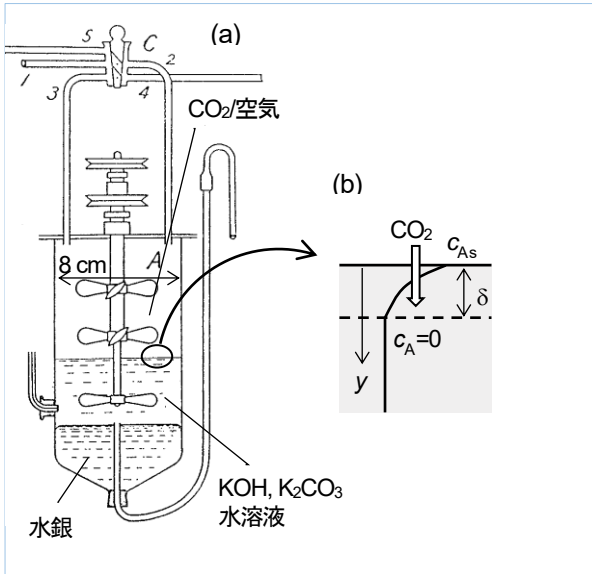


図1 反応吸収, (a)反応吸収実験装置(Hatta の原報¹⁾より), (b)境界膜モデル

ガス吸収プロセスはヘンリー則による溶解平衡を基礎とした物理吸収と、吸収ガスと吸収液中の成分との化学反応を利用する化学吸収法がある。アルカリ水溶液によるCO₂ガスの吸収は化学吸収法の代表例である。ここでは図1(a)のような平面気液接触のガス吸収実験装置を用いて、アルカリ水溶液で空気中のCO₂を化学吸収する操作¹⁾を対象とする。

2. 境界膜説による反応吸収モデル—反応係数—

物理吸収に比べて化学吸収では反応により吸収速度が加速される。液側界面の濃度境界膜に着目して、この物質移動現象をモデル化したのが境界膜説による反応吸収モデル¹⁾である。

物質移動は液相支配とし、液界面側に厚さδの濃度境界膜を仮定する。液面では被吸収成分濃度がc_{As}、液本体は溶媒が十分過剰でc_A = 0とする。境界膜内吸収成分物質拡散を、1次反応（1次不可逆反応）を伴う1次元拡散でモデル化すると次式である。

$$0 = D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dy^2} - k_1 c_A \quad (1)$$

(拡散項) (消失項)

境界条件: y = 0; c_A = c_{As}

y = δ; c_A = 0

D_{AB}[m²/s]が拡散係数, k₁[1/s]が反応速度定数である。
この式の解析解は比較的容易に得られ、次式である²⁾。

$$c_A = c_{As} \cosh(y\sqrt{k_1/D_{AB}}) - \frac{c_{As} \sinh(y\sqrt{k_1/D_{AB}})}{\tanh(\delta\sqrt{k_1/D_{AB}})}$$

(2)

【例題 21】境界膜内の 1 次反応を伴う 1 次元拡散 <cem21.xlsx>

c_{As}=0.25 mol/m³, D_{AB}=2×10⁻⁹ m²/s, k₁=5 s⁻¹, δ=0.12 mm として、式(1)の数値解を求めよ。

(解)数値解法では (dc_A/dy) = g と置き、式(1)を正規形の連立常微分方程式とする。

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{k_1 c_A}{D_{AB}} \end{cases}$$

解法は y=δ で c_A = 0 となるような g の初期値を探索する問題となる。図2のシートで B5, C5 に上式を記述して、g の初期値 (C12) について試行計算をおこなう。計算結果 (境界膜内濃度分布) を解析解 (式(2)) と比較して図3に示す。

1	微分方程式数	2				
2	y=	cA=	g	=C3	定数	
3	0.0002	-0.003481	-1.88E+02		k1=	5.0
4		cA'=	g'		DAB=	2.00E-09
5	微分方程式	-1.88E+02	-8.70E+06			
6	積分区間 y=[a	0		=B3*G2/G		
7	b]	0.00015		Runge-Kutta		
8	積分刻み幅 Δ	0.000005				
9	計算結果					
10	y[m]	cA[mol/m ³]	g			
11	0.000000	0.25000	-12500.2			
12	0.000005	0.19470	-9735.3			
13	0.000010	0.15163	-7582.0			

図2 1次反応を伴う 1次元拡散計算シート<cem21.xlsx>

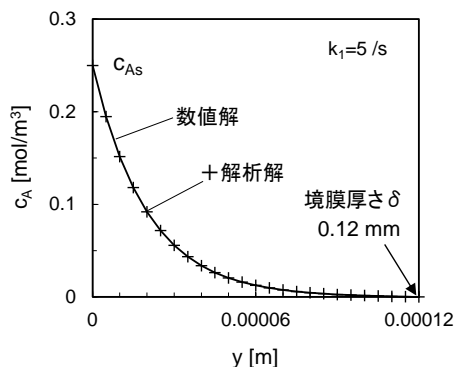


図3 1次反応を伴う 1次元拡散—境界膜内濃度分布—

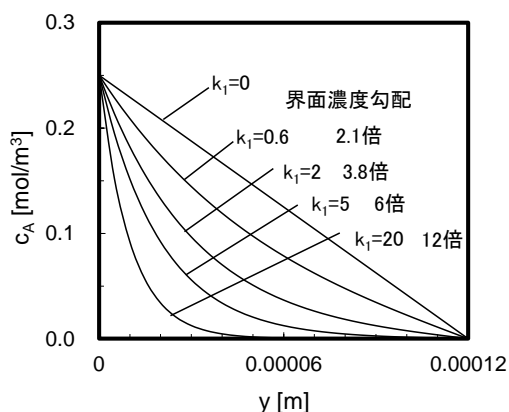


図4 反応速度定数と境界内濃度分布(1次反応)ー境界説ー

図4は反応速度定数 k_1 を変えて計算した結果を比較したものである。反応が無い場合(物理吸収)($k_1=0$)の直線濃度分布と比較して、反応があると界面の濃度勾配が大きくなる。ガス吸収速度はこの界面濃度勾配に比例するので、同じ境界厚さ δ (すなわち液側の流動条件が同じ) であっても、反応が生じるとガス吸収速度 N_A が増加することを示している。解析解(式(2))によるとガス吸収速度は

$$N_A \Big|_{y=0} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \Big|_{y=0} = D_{AB} \frac{c_{As}}{\delta} \frac{\delta \sqrt{k_1 / D_{AB}}}{\tanh(\delta \sqrt{k_1 / D_{AB}})}$$

(3)

である²⁾。反応が無い場合の直線濃度勾配(c_{As} / δ)に比べて、反応がある場合には界面濃度勾配が増加して、吸収速度が β 倍:

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh(\gamma)} \quad (\gamma = \delta \sqrt{k_1 / D_{AB}}) \quad (4)$$

になる。この β を「反応係数」、より一般的には「八田数(Hatta Number, Ha)」という。(教科書³⁾によっては上式の γ の方を Hatta Number と定義している。)例題 21 の場合は八田数 $\beta = 6.0$ であり、反応を伴うことで物理吸収に比べて 6 倍の吸収速度が得られる。図5に式(4)の γ と β の関係を今回の方法による数値解を加えて示す。

以上の反応係数の理論は、仮定した一定厚さ δ の境界膜を基礎にしているので、境界説による反応係数モデルまたは「擬1次不可逆反応モデル」と呼ばれ、Hatta(1932)¹⁾が示したものである。

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試ください。)

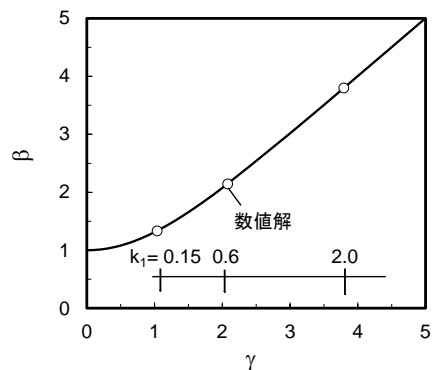


図5 1次不可逆反応の反応係数

参考文献

- 1) Hatta, S.: *Technological Reports of the Tohoku Imperial University* (東北帝國大學工学報告), **10**(4), 613, 630 (1932).
- 2) Welty, J.R., C.E. Wicks, R.E. Wilson, G.L. Rorrer: *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 5th Edition, p. 470, John Wiley & Sons (2008).
- 3) Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, p. 534, John Wiley & Sons (1999).
- 4) 只木楨夫: *化学工学*, **45**, 531 (1981).
- 5) Sherwood, T.K., R.L. Pigford: *Absorption and Extraction*, 2nd edition, p. 324, McGraw-Hill (1952).

化学工学トリビア: 八田数のナゾ

定義に混乱があるとはいえ、英語の教科書に「Hatta Number」が出てくる度に誇らしい気持ちになる。しかし普通引用されている原報¹⁾は1932年のものである。当時世界的にも化学工学の黎明期であり、極東のしかも大学紀要論文が化学工学の本場に知られ、定番のモデルとして認められるようになったとは不思議なことである。この事情に関して只木先生が次のように解説している⁴⁾。

1926年東北帝大助教授に就任した八田四郎次は反応吸収の研究を開始した。「瞬間不可逆反応を伴うガス吸収」の研究である程度の成果を得たのち、八田は1929-1931年に米国MITに留学する。そこで1930年MIT助教授に就任したT.K. Sherwoodと知遇を得たことが幸運であった。八田は帰国後程なくここで述べた「擬1次不可逆反応を伴うガス吸収」の理論を完成する(1932)。おそらく同時にその内容をSherwoodに知らせたと思われる。そしてSherwoodの初の著書「Absorption and Extraction」(1937)に本稿の八田の理論が詳述される⁵⁾。化学工学の主要な教科書に記載されることで、八田の理論は早々に化学工学に定着した。(「Hatta Number」と呼ばれるのはもう少し後のことである。)

このように八田理論の普及には、八田とSherwoodの個人的な交流が深く関係していたようである。程なくして日本は戦時下に入り、学問的交流どころではなくなってゆく・・・